



TITLE:

# 鹽化水素及びアムモニアの反應に 關する研究（第二報）

AUTHOR(S):

岡山, 義雄

---

CITATION:

岡山, 義雄. 鹽化水素及びアムモニアの反應に關する研究（第二報）. 物理化學の進歩 1934, 7(2): 106-123

ISSUE DATE:

1934-02-05

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/45967>

RIGHT:

(106) (岡山義雄) 鹽化水素及びアムモニアの反應に關する研究 (第二報)

## 鹽化水素及びアムモニアの反應に 關する研究 (第二報)

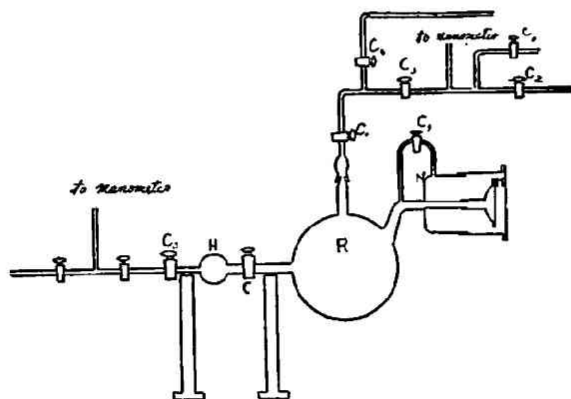
岡 山 義 雄

$\text{HCl} + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{solid})$  の反應速度に關して既に第一報に報告したが其の後に得た研究結果を茲に報告せんと欲する。本實驗は第一報として報告した結果を確むると共に反應速度に及ぼす温度の影響並びに水分の影響、其他反應系に添加した異物質の影響等に行つたものである。

### 實驗の方法

$\text{HCl}$  及び  $\text{NH}_3$  の製法及び精製法については第一報に報告した所と大差ない。唯だ異なる所は  $\text{NH}_3$  を其の貯藏室に入れる前に金屬ナトリウムと接觸しめて脱水した事である。

Fig. 1.



— (56 報) —

## (岡山義雄) 鹽化水素及びアモニアの反應に関する研究(第二報) (107)

反應速度の測定法としては著者の用いた瓦斯の反應速度が依然として非常に迅速である爲めに第一報におけると同様に壓力の變化を寫眞に撮つて此を分析する様にした。但し其の裝置は第一圖に示す如く改良した。R は一リットルフラスコの反應室であるが此は N なる突出部に連結してゐる。M はコチンスキーセメントで取りつけた雲母板であつて壓力計の役をなすのである。此の雲母板の前面には適當の位置に小さい鏡片がとりつけてある。C<sub>1</sub> なる活栓は Volmer ポンプに連るものである。活栓 C<sub>2</sub> は NH<sub>3</sub> の貯藏室に連つてゐる。C<sub>3</sub> は HCl の貯藏室に連る。C<sub>4</sub> なる活栓は水分及び異種瓦斯の貯藏室に連結する。水分の影響や異種瓦斯添加實驗を行ふ時に使用するのである。

反應を行はしめるには先づ反應室を強度の眞空とした後 C<sub>2</sub> を開いて NH<sub>3</sub> を反應室は勿論 M の外側にも適當の壓力にて入れる。M の内外の壓力が等しくなりし時、NH<sub>3</sub> の壓力は連結せる壓力計にて精確に測定する。然る後に C<sub>1</sub> なる活栓を閉ざして雲母板 M の内側を遮斷する。HCl は C<sub>3</sub> なる活栓を開いて室 H に NH<sub>3</sub> よりも高い適當の壓力にて入れる。C なる活栓は其の穴の直徑 1 cm 以上もある特別に大きいもので、此を開いて H 室の HCl を R に流入せしむるのである。M なる雲母板上の鏡片にはポイントランプよりの光線を反射せしめて光楕杆法にて第一報と同様に寫眞にとる。第二圖は斯くの如くにして得た寫眞の一例を示す。

Fig. 2.



此の寫眞の曲線を見るに第一法におけるものと其の形に多少の差異ある事を認

## (108) (岡山義雄) 鹽化水素及びアムモニアの反應に関する研究(第二報)

むる事が出来る。蓋し第一報の場合に在りては壓差と光點の動く距離とは直線的に變化したのであるが此の場合においては中心に近い程光點の動きが大きいからである。一つの實驗が終つたならば R を取りはづして附着せる (NH<sub>4</sub>Cl) を洗滌し去りて乾燥した後再びとりつけて次の實驗にとりかゝるのである。

## 實驗の結果

反應が二次式に従ふものとすれば其の反應速度式は

$$\frac{dx}{dt} = k(c_1 - x)(c_2 - x) \dots \dots \dots (1)$$

$$= e^{-\frac{E}{RT}} N^2 \sigma_{12}^2 \sqrt{8\pi RT \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} (c_1 - x)(c_2 - x) / N \dots (2)$$

(1) 式を積分して

$$k = \frac{1}{t(c_2 - c_1)} \ln \frac{(c_2 - x)c_1}{(c_1 - x)c_2} \dots \dots \dots (3)$$

但し時間  $t$  の單位は秒であり濃度の單位は 1 c.c. 中のモル數を以てあらはす。故に  $k$  は HCl 及び NH<sub>3</sub> が 1 c.c. 中に一モル宛存在する時一秒間に生成される NH<sub>4</sub>Cl のモル數を表はす。

又反應が第一報に報告した三次式であらはず事が出来るとせば

$$\frac{dx}{dt} = k'(c_1 - x)(c_2 - x)x \dots \dots \dots (4)$$

(4) 式を積分して

$$k' = \frac{1}{t - t'} \left\{ \frac{1}{c_1(c_2 - c_1)} \ln \frac{c_1 - x'}{c_1 - x} + \frac{1}{c_2(c_2 - c_1)} \ln \frac{c_2 - x}{c_2 - x'} + \frac{1}{c_1 c_2} \ln \frac{x}{x'} \right\} \dots (5)$$

第一報に示すものは室溫において行つた實驗の結果である。表中  $t$  は時間を示す。P は光點の位置より求めた反應室内の壓力の變化を示し單位は m.m.Hg である。P<sub>HCl</sub>, P<sub>NH<sub>3</sub></sub> は P より計算して得た HCl, NH<sub>3</sub> の分壓を示す。  $\frac{\Delta P}{\Delta \tau}$  は  $\frac{1}{20}$  秒間に減少する HCl 又は NH<sub>3</sub> の壓力を示す。表中の  $\bar{k}$  なる値は (3) 式より計算して得た二次式速度恒數に N をかけたもので、従つて 1 c.c. 中に HCl 及び NH<sub>3</sub> が一モル宛存在する時一秒間に生成せられる NH<sub>4</sub>Cl の分子數を示す。

## (岡山義雄) 鹽化水素及びアムモニアの反應に關する研究(第二報) (169)

 $k'$  は同様に (5) 式より計算して得た二次式速度恒數に  $N$  をかけたものである。

TABLE I.

A Temp. 14°C

$t \times 20 \text{ sec}$	P	P <sub>HCl</sub>	P <sub>NH<sub>3</sub></sub>	$\Delta P / \Delta t \left( \frac{1}{t_0} \right)$	$\bar{k} \cdot 10^{-29}$	$\bar{k}' \cdot 10^{-35}$
0	16.0	16.0	116.2			
1	14.5	15.25	115.45	0.75	0.925	16.21
2	13.0	14.5	114.70	0.75	0.953	16.48
3	10.2	13.1	113.30	1.4	1.47	13.01
4	7.8	11.9	112.1	1.2	1.53	10.88
5	6.0	11.0	111.2	0.9	1.48	7.93
6	4.4	10.2	110.4	0.8	1.48	6.03
7	3.15	9.575	109.775	0.625	1.46	6.04
8	2.1	9.05	109.25	0.525	1.42	5.5
9	1.3	8.65	108.85	0.4	1.40	4.96
10	0.54	8.27	108.47	0.38	1.34	4.57
12	- 0.96	7.57	107.77	0.35	1.24	4.0
16	- 3.12	6.19	106.39	0.345	1.20	3.4
20	- 6.52	4.74	104.94	0.35	1.23	3.15
26	-10.6	2.70	102.90	0.34	1.42	3.09
45	-14.38	0.81	101.01	0.10	1.41	2.45
$\infty$	-16.0	0	100.2	平均	1.39	

TABLE I.

B Temp. 20°C

$t \times 20$	P	P <sub>HCl</sub>	P <sub>NH<sub>3</sub></sub>	$\Delta P / \Delta t$	$\bar{k} \cdot 10^{-29}$	$\bar{k}' \cdot 10^{-35}$
0	8.0	8.0	116.2			
1	7.5	7.75	115.95	0.25	0.73	44.44
2	6.3	7.15	115.35	0.6	1.05	31.23
3	4.9	6.45	114.65	0.7	1.34	22.76
5	3.0	5.5	112.70	0.475	1.40	14.27

## (110) (岡山義雄) 鹽化水素及びアモニアの反応に関する研究 (第二報)

6	2.3	5.15	113.35	0.35	1.38	12.47
8	1.3	4.65	112.85	0.25	1.27	9.85
10	0.52	4.26	112.46	0.195	1.20	8.30
11	0	4.00	112.2	0.26	1.17	8.02
12	- 0.42	3.79	111.99	0.21	1.18	7.67
14	- 1.22	3.39	111.59	0.20	1.19	7.11
18	- 2.82	2.59	110.79	0.20	1.19	6.53
24	- 4.62	1.69	109.89	0.15	1.24	5.97
34	- 6.14	0.93	109.13	0.076	1.22	5.1
$\infty$	- 8.0	0	108.2	平均	1.24	

TABLE I.

C Temp. 17.5°C

$t \times 20$	P	P <sub>HCl</sub>	P <sub>NH<sub>3</sub></sub>	$\Delta P/\Delta t$	$\bar{k} \cdot 10^{-29}$	$\bar{P} \cdot 10^{-35}$
0	14.2	14.2	100.58			
1	11.2	12.7	99.08	1.5	2.51	18.59
2	8.0	11.1	97.48	1.6	2.79	14.54
3	5.6	9.9	96.28	1.2	2.75	11.86
4	3.6	8.9	95.28	1.0	2.68	9.18
5	2.2	8.2	94.58	0.7	2.53	7.63
6	1.0	7.6	93.98	0.6	2.41	6.77
7	0	7.1	93.48	0.5	2.3	6.14
8	- 1.0	6.6	92.98	0.5	2.24	5.76
10	- 2.9	5.65	92.03	0.475	2.15	5.29
14	- 6.5	3.85	90.23	0.45	2.22	4.96
22	-10.5	1.85	88.23	0.25	2.25	4.33
47	-13.7	0.25	86.63	0.064	2.15	3.44
$\infty$	-14.2	0	86.38	平均	2.42	

第一表の A, B, C における結果を見るに  $\bar{k}$  は略恒数を示めしてゐる。然るに  $\bar{P}$  は恒数となつてゐない。此の結果を第一報におけるものと比較するに其の間に

## (岡山義雄) 鹽化水素及びアムモニアの反應に関する研究(第二報) (111)

差異ある事を發見する。即ち第一報にありては  $\bar{k}$ ,  $\bar{k}'$  は共に略恒數となる事を示してゐたが此の場合においては二次式の  $\bar{k}$  のみ恒數となり、三次式の  $\bar{k}'$  は恒數となつてゐない。故に反應は二次的に起る事は確實と見做してよい。次に第一報における二次式の数値恒數が  $10^{30}$  程度であるに對し此の場合は  $10^{20}$  程度となつてゐる事も看過出来ない。此は瓦斯中に含まれてゐる極く微量の水分が第一報の場合よりも一層少いために  $\bar{k}$  が小さく出たのであらう。同じ瓦斯においても實驗の場合によりて水分の相違を來すことは免れない事である。例へば表 C における  $\bar{k}$  と表 A, B における  $\bar{k}$  の値の差異ある事によりても了解出来る。なほ著しき例として D 表を茲に掲げるが、これは水分の除去が他の場合に比して充分でなかつた事を示してゐる。

TABLE I.

D Temp. 22.1°C

$t \times 20$	P	P.HCl	P.NH <sub>3</sub>	$\Delta P/\Delta t$	$\bar{k} \cdot 10^{-20}$	$\bar{k}' \cdot 10^{-35}$
0	4.1	4.1	69.2			
0.5	3.2	3.65	68.75	0.90	7.54	131.0
1	2.25	3.175	68.275	0.95	8.32	100.6
2	0.85	2.475	67.575	0.70	8.26	81.1
3	- 0.25	1.925	67.025	0.55	8.29	81.1
4	- 1.05	1.525	66.625	0.40	8.19	60.5
5	- 1.67	1.215	66.315	0.31	8.06	56.1
6	- 2.2	0.95	66.05	0.265	8.10	54.3
7	- 2.6	0.75	65.85	0.200	8.09	52.1
8	- 2.95	0.575	65.675	0.175	8.21	51.36
9	- 3.20	0.45	65.55	0.125	8.23	50.0
10	- 3.35	0.375	65.475	0.075	8.03	47.3
11	- 3.55	0.275	65.375	0.10	8.27	47.8
$\infty$	- 4.10	0	65.1	平均	8.19	

(112) (岡山義雄) 鹽化水素及びアムモニアの反應に關する研究(第二報)

## 温度の影響

室温における速度恒数が實驗の場合によりて非常に差異を生ずる事は既に指適した所であり、此れは其の際の僅少の温度の差異よりも寧ろ水分の差異によると考へられる。一方に於いて此の反應の温度の影響は非常に僅少なるものと想像されることは既に述べた所であつて、即ち反應に必要な活性化エネルギーは殆ど無視し得る程度に小さいものであらう。而して此れを實驗的に確むるためには相當に差異のある温度において反應速度を測定しなければならない。但し此の場合瓦斯中の微量の水分をいつも一定にして實驗を行はねばならない。併しながら測定不可能の如き程度にある所の微量の水分をいつも一定に保つて實驗を行ふことは到底不可能である。只其の影響の概念を得る目的を以て次の實驗を行つた。即ち R なる反應室並に H なる HCl 貯藏室も共に恒温槽につけて同温度に保つ様にして反應速度を測定した。此の場合は室温で行つた場合の如く C なる大活栓を使用する事は出来ない。蓋し活栓 C は迅速に且つ反應室に衝動を與へない様に閉閉する事が大切であるのに裝置の關係上低温度恒温槽内にてはそれが不可能であるからである。故に此の場合に限ぎり次の如くした。即ち第一圖の C の部を摩り合せに作りかへて H 室に連結し而も H 室の一端を薄い硝子球となし、此をマグ

TABLE II.

Temp.	$k \cdot 10^{-29}$
Room Temp.	1.24~2.42
-3°	1.66
-28°	1.16
-35°	1.35
-35.5°	1.23

ネット仕掛によりて破壊して中の HCl を反應室に流入せしめた。低温度には固形炭酸とアルコールの混合によりてつくつた。恒温槽には N の部分と C<sub>0</sub> の部分とはつけられて居ないが其の容積は全容積に對しては無視し得る程度に小さいものである。

實驗の結果を要約すれば

上表で明である如く  $k$  と温度の關係は規則的な關係になつて居ない。此れは既



(岡山義雄) 鹽化水素及びアムモニアの反應に關する研究(第二報) (113)

に屢々記述した如く反應瓦斯中の其の時の水分に微量ながら差異あるによると考へられる。斯の如く水分の影響の方が温度の影響よりも遙に大であるから速度恒数  $\bar{k}$  の正確な温度係数は求められないのである。然しながら室温における  $\bar{k}$  の値と其の他の温度における  $\bar{k}$  の値の間に餘り差異なき事は容易に認むる事を得る。此の事實は反應に必要な活性化エネルギーが無視し得る程度に小さいものである事を示してゐる。其の大きさは大きくとも 1500 cal 程度を出でないと思はれる。<sup>\*</sup>

### 水分の影響

既に述べた如く本反應は二次式を以て表はされるから

$$\frac{dx}{dt} = N^2 \sigma_{12}^2 \sqrt{8\pi RT \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} e^{-\frac{E}{RT}} (c_1 - x)(c_2 - x)/N \quad \cdots (6)$$

E は活性化エネルギーであつて此れは第一報に示した如く 10000 cal の程度のものものである。然るに前項における反應速度恒数の温度係数から見て E は大きくとも 1500 cal 程度である。此の差異は抑も何處より來るものであらうか。既報の如く  $\text{HCl} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$  なる反應が起り得るのは微量の水分の存在による。故に反應速度は温度の影響よりも寧ろ微量の水分による影響の方が大であることは既に度々記述したのである。依つて反應は上の様な反應式によつて起らず次の如き機構によつて起るのであらうと云ふ想像は既に第一報において述べた所である。即ち

\* 今假りに室温の  $\bar{k}$  の値として  $2.42 \cdot 10^{20}$  を採用し  $-35^\circ$  の  $\bar{k}$  としては  $1.35 \cdot 10^{20}$  を用ひ次式

$$\frac{d \ln \bar{k}}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

より E を計算するに

$$E = 1500 \text{ cal}$$

となる。故に本反應に必要な活性化エネルギーは大きくとも此の程度のものであるから無視し得るとしても差支へないであらう。

## (114) (岡山義雄) 鹽化水素及びアムモニアの反應に關する研究(第二報)



1) か或は 2) か或は両者が同時に起るのであらう。然る時は反應速度式は

$$\frac{dx}{dt} = N^2 \sigma_{12}^2 \sqrt{8\pi RT \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} e^{-\frac{E_1}{RT}} K_1 (c_1 - x)(c_2 - x)/N \dots\dots(7)$$

茲に  $E_1$  は本反應の眞正な活性化エネルギーであつて  $K_1(c_1 - x)$  は  $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  又は  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の濃度を示す。(6)と(7)とを比較して

$$e^{-\frac{E}{RT}} = e^{-\frac{E_1 + E_2}{RT}} = e^{-\frac{E_1}{RT}} K_1 \dots\dots\dots(8)$$

茲に於いて實測せし  $k$  の値より  $E$  を求め  $E_2$  を假りに  $1500 \text{ cal}$  と置くことによりて  $K_1$  を求める事が出来る。従つて  $K_1$  の値より系中の  $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  又は  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の濃度を想像することが出来る。此の  $K_1$  の値は  $10^{-8}$  程度であつて第一報において  $E_1 = 0$  とおいて計算した場合の値と大差はない。

扱て、既報の如く反應瓦斯殊に  $\text{HCl}$  の含む極く微量の水分は完全に除去されない。而も此の微量の水分によつて反應速度が支配せられるのである。著者は其の上微量の水分を反應ガスに加へた場合尙ほ反應速度に影響を與ふるや否やを見んと欲し其實験を試みた。此の際瓦斯に與へる水分は微量である爲めに即知量の水分を既知容積内に順次膨張せしめて反應室に移し、微量の水分が反應瓦斯に與へられる様にしたのである。従つて斯くの如くして與へられた水分の分壓( $P_{\text{H}_2\text{O}}$ )は計算で得たものであつて此の計算値は勿論正確な水分の量を表はさない。蓋し水分の膨張移動に際し途中の器壁のみならず、反應室の器壁等に吸着する事は免れないからである。然しながら現在の目的において水分の影響を比較し其の影響の大略を知る上には差し支へないと信ずる。故に著者は上述の如き方法によりて  $\text{NH}_3$  に水分を與へた場合及び  $\text{HCl}$  に水分を與へた場合について本反應の速度の測定を行つたのである。其の結果は第三表に示す。

(岡山義雄) 鹽化水素及びアモニアの反應に関する研究(第二報) (115)

TABLE III.

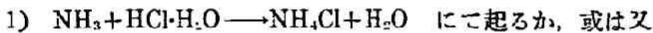
I

	Temp.	$P_{H_2O}$ (added to $NCl$ )	$\bar{k} \cdot 10^{-29}$	$K_1$	$K_1 (10)$
A	13.2	$2.5 \cdot 10^{-6}$	1.4	$3 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-9}$
B	16.3	$4 \cdot 10^{-6}$	3.34	$6.96 \cdot 10^{-8}$	$1.57 \cdot 10^{-9}$
C	17.5	$6 \cdot 10^{-6}$	4.5	$8.34 \cdot 10^{-8}$	$2.23 \cdot 10^{-9}$
D	19.8	$1.4 \cdot 10^{-5}$	9.61	$2 \cdot 10^{-8}$	$5.0 \cdot 10^{-9}$
E	16.0	$2.0 \cdot 10^{-5}$	11.68	$2.42 \cdot 10^{-8}$	$7.5 \cdot 10^{-9}$
F	19.9	$4.0 \cdot 10^{-5}$	16.63	$3.35 \cdot 10^{-7}$	$1.5 \cdot 10^{-9}$

II

	Temp.	$P_{H_2O}$ (added to $HCl$ )	$\bar{k} \cdot 10^{-29}$	$K_1$	$K_1 (10)$
A	17.8	$3 \cdot 10^{-6}$	2.55	$5.23 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-9}$
B	20.1	$2 \cdot 10^{-5}$	13.39	$2.7 \cdot 10^{-7}$	$3.8 \cdot 10^{-9}$
C	17.8	$1 \cdot 10^{-5}$	18.72	$3.84 \cdot 10^{-7}$	$4.5 \cdot 10^{-9}$

本實驗に於いて反應は



2)  $HCl + NH_3 \cdot H_2O \longrightarrow NH_4Cl + H_2O$  にて起るかを判定する事は出来なかつたが水分の多い程反應速度が大となる如き傾向のある事は認むる事が出来る。

上表中の  $K_1$  の値は既述の如き方法にて計算したものである。此の數値が正しいとすれば反應を左右する水分は非常に僅少である事を知る事が出来る。故に此の數値が信用し得べき程度のものなりやを吟味しなければならぬ。四手井氏<sup>\*</sup>は氣相において  $HCl$  と  $H_2O$  の間には次の如き反應が起る事を證明してゐる。

同氏は其の平衡恒數  $K_c$  即ち<sup>\*</sup> 四手井氏：物理化学の進歩第一卷 429

## (116) (岡山義雄) 鹽化水素及びアモニアの反應に關する研究(第二報)

$$K_c = \frac{C_{H_2O} \cdot C_{HCl}}{C_{HCl} \cdot H_2O} \dots\dots\dots (9)$$

は 110°, 120°, 130° 及び 150°C においてはそれぞれ  $1.026 \times 10^{-3}$ ,  $1.198 \times 10^{-3}$ ,  $1.406 \times 10^{-3}$  及び  $1.898 \times 10^{-3}$  の如き値となる事を教へてゐる。此等の値を基礎として補外法によりて 18°C における  $K_c$  を求むるに

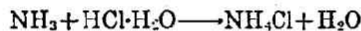
$$K_c(18^\circ C) = 1.48 \times 10^{-4}^*$$

今假りに此の  $K_c$  の値を正しいとして  $K_1$  の計算に使用する。上の(10)式は次の如く書き直す事が出来る。

$$\frac{C_{HCl} \cdot H_2O}{C_{HCl}} = K_1 = \frac{C_{H_2O}}{K_c} \dots\dots\dots (10)$$

故に  $K_1$  を瓦斯に與へられた  $C_{H_2O}$  と  $K_c$  の値より計算する事が出来る。第三表中最後の行にある  $K_1(10)$  は此の計算によりて得た値に外ならない。

$K_1$  は  $K_1(10)$  より遙に大きいが  $K_1(10)$  の計算に於いて  $C_{H_2O}$  は單に系に加へた水の濃度のみを取つてゐるが、反應瓦斯に最初から含まれてゐる水分を考慮に入れたならば  $K_1(10)$  はなほ  $K_1$  なる計算値に接近するであらう。依つて本反應の機構を



と想像することを否定する事は出来ない。尙ほ



の平衡については第三報に述べる。何れにせよ上述の研究の結果より極めて微量の水の存在は  $HCl \cdot H_2O$  又は  $NH_3 \cdot H_2O$  の錯分子を形成し本反應の如く極めて迅

\* 此の値が 18°C における  $K_c$  の正確な値であるか否かは甚だ疑問である。蓋し補外法によりて 100°C における  $K_c$  の値を求むるに  $8.7 \times 10^{-4}$  を得るに對し、同氏が實驗によりて得られたものの平均値は  $5.34 \times 10^{-4}$  (100° における  $K_c$  の値は不一致であつて最低  $3.75 \cdot 10^{-4}$  より最高  $7.22 \cdot 10^{-4}$  になつてゐる) であり實驗値に比して非常に大きいからである。100°C においてすら  $K_c$  に斯の如く不一致となつてゐるから 18°C の如き低温度においてはたとへ實驗を行つても精確な  $K_c$  の値を求める事は甚だ困難と思はれる。然しながら 18°C における眞の  $K_c$  の値は上掲の値より遙に小さいものである事は間違ない事と思ふ。

(岡山義雄) 鹽化水素及びアムモニアの反應に関する研究(第二報) (117)

速なる速度を與ふる事を想像するに難くない。

### 硝子綿の影響

本反應が起る時は反應室に白煙を生ずるのを認める事が出来る。此は反應が主として氣相中で起り、器壁の面のみにて起るものでない事を示してゐる。即ち普通の狀態では器壁の影響は殆ど認められない様である。然し本反應が純粹なる均一瓦斯反應でない事は想像するに難くないから、反應室内に硝子綿を入れた場合の反應速度を測定したのである。其の結果は第四表に示す。

反應室内に入れた硝子綿が僅少であるためか、或は一樣に分布された状態になかつた爲めか、其の影響が殆ど認められないものもある。例へば第六表 A の場合の如きである。入れられた硝子綿は 2 gr. であるが硝子綿を入れない場合と何等差異を示してゐない。即ち二次式速度恒數  $\bar{k}$  は略恒數となり、三次式速度恒數  $\bar{k}'$  は恒數となつてゐない。然るに第六表 B を見るに硝子綿は 2.3 gr であり其の量は A の場合と大差なきに拘はらず、其の結果に至つては甚だしき差異を示してゐる。即ち  $\bar{k}$  は恒數とならずして  $\bar{k}'$  の方が却つて略恒數となつてゐる。尙ほ硝子綿の量を増加した場合の結果は C, D 表に示してあるが、B と同様の傾向を示してゐる。表中  $D_1, D_2, \dots$  等のサフィックスを附したものがあつたがそれは次の如き意味である。 $D_1$  は硝子綿のみを反應室に入れた場合であり、 $D_2$  は  $D_1$  の場合に生成した  $NH_4Cl$  が附着した儘のものを用ひて實驗した事を意味する。

TABLE IV.

A    Temq. 11.5C    Glasswool 2.gr.						
$t \times 20$	P	PHCl	P $NH_3$	$\Delta P / \Delta t \left( \frac{1}{20} \right)$	$\bar{k} \cdot 10^{-20}$	$\bar{k}' \cdot 10^{-35}$
0	8.5	8.5	121.0			
0.5	7.9	8.2	120.7	0.6	1.26	20.5
1	7.3	7.9	120.4	0.6	1.30	17.1

## (118) (岡山義雄) 鹽化水素及びアモニアの反應に關する研究 (第二報)

2	5.9	7.2	119.7	0.7	1.48	13.3
3	3.8	6.15	118.65	1.05	1.93	8.3
4	2.7	5.6	118.1	0.55	1.98	5.7
5	1.9	5.2	117.7	0.4	1.79	5.6
6	1.3	4.9	117.4	0.3	1.66	5.7
7	0.9	4.7	117.2	0.2	1.53	7.8
8	0.3	4.4	116.9	0.3	1.49	7.6
9	- 0.4	4.05	116.55	0.35	1.49	7.4
10	- 1.00	3.75	116.25	0.3	1.48	7.6
12	- 2.35	3.075	115.575	0.3375	1.55	8.6
16	- 4.7	1.90	114.4	0.294	1.72	6.8
22	- 6.8	0.85	113.35	0.175	1.68	5.9
$\infty$	- 8.5	0	112.5	平均	1.60	

TABLE IV.

B Temp. 17.1°C Glasswool 2.3gr.

$t \times 20$	P	P <sub>HCl</sub>	P <sub>NH<sub>3</sub></sub>	$\Delta P/\Delta t$	$\bar{K} \cdot 10^{-29}$	$\bar{K} \cdot 10^{-35}$
0	13.9	13.9	86.5			
0.5	- 2.6	5.65	78.25	16.5	48.28	10.6
1	- 4.9	4.50	77.10	2.3	30.56	2.6
2	- 6.1	3.90	76.5	0.6	17.33	4.8
3	- 6.8	3.55	76.15	0.35	12.45	4.8
4	- 7.6	3.15	75.75	0.4	10.2	5.3
5	- 8.4	2.75	75.35	0.4	8.93	5.7
8	-10.0	1.95	74.55	0.267	6.81	5.5
11	-11.2	1.35	73.95	0.2	5.97	5.4
24	-13.2	0.35	72.95	0.077	4.42	5.4
$\infty$	-13.9	0	72.60			

## (岡山義雄) 鹽化水素及びアンモニアの反應に関する研究(第二報) (119)

TABLE IV.

C Temp. 15.8°C Glasswool 3.gr

$t \times 20$	P	P <sub>HCl</sub>	P <sub>NH<sub>3</sub></sub>	$\Delta P/\Delta t$	$\bar{k} \cdot 10^{-29}$	$\bar{P} \cdot 10^{-35}$
0	11.6	11.6	96.0			
0.5	- 0.5	5.55	89.95	12.1	34.74	16.56
1	- 4.0	3.80	88.20	3.5	26.65	8.69
2	- 5.7	2.95	87.35	0.85	16.47	3.6
3	- 6.1	2.75	87.15	0.2	11.57	3.6
4	- 6.5	2.55	86.95	0.2	9.15	3.7
5	- 6.9	2.35	86.75	0.2	7.73	3.8
7	- 7.6	2.00	86.40	0.175	6.10	3.84
11	- 8.7	1.45	85.85	0.1375	4.62	3.77
14	- 9.3	1.15	85.55	0.100	4.05	3.69
22	-10.5	0.55	84.95	0.075	3.44	3.79
30	-11.1	0.25	84.65	0.0375	3.20	3.87
$\infty$	-11.6	0	84.4			

TABLE IV.

D<sub>1</sub> Temp. 19°C Glasswool 5.2gr

$t \times 20$	P	P <sub>HCl</sub>	P <sub>NH<sub>3</sub></sub>	$\Delta P/\Delta t$	$\bar{k} \cdot 10^{-29}$	$\bar{P} \cdot 10^{-35}$
0	7.6	7.6	121.3			
0.25	2.2	4.9	118.6	10.8	26.9	52.1
0.5	1.0	4.3	118.0	2.4	20.9	38.1
0.75	0.2	3.9	117.6	1.6	16.4	28.5
1	- 0.4	3.6	117.3	1.2	13.2	19.4
2	- 1.1	3.25	116.95	0.35	7.86	19.4
3	- 1.68	2.96	116.66	0.29	5.83	17.3
4	- 2.2	2.69	116.39	0.27	4.82	17.2
5	- 2.7	2.44	116.14	0.25	4.22	16.7
6	- 3.15	2.215	115.915	0.225	3.83	16.7

## (120) (岡山義雄) 鹽化水素及びアモニアの反應に關する研究(第二報)

7	- 3.55	2.025	115.725	0.200	3.56	15.7
8	- 4.30	1.65	115.35	0.1875	3.58	17.5
10	- 4.90	1.35	115.05	0.15	3.25	16.4
15	- 6.00	0.8	114.50	0.11	2.84	15.2
$\infty$	- 7.6	0	113.7		平均	17.2

TABLE IV.

D: Temp. 15°C Glasswool 5.2gr

$t \times 20$	P	P <sub>HCl</sub>	P <sub>NH<sub>3</sub></sub>	$\Delta P/\Delta t$	$\bar{k} \cdot 10^{-29}$	$\bar{P} \cdot 10^{-35}$
0	8.6	8.6	89.2			
0.25	1.6	5.1	89.7	14.0	47.5	22.8
0.5	0.6	4.6	89.2	2.0	28.5	18.3
0.75	0	4.3	84.9	1.2	21.1	16.1
1	- 0.5	4.05	84.65	1.0	17.2	13.9
2	- 1.6	3.50	84.10	0.55	10.3	10.1
3	- 2.4	3.1	83.70	0.4	10.0	13.7
4	- 3.12	2.74	83.34	0.36	6.2	12.9
5	- 3.7	2.45	83.05	0.29	5.8	11.5
6	- 4.2	2.2	82.8	0.25	5.8	10.9
8	- 5.3	1.65	82.25	0.275	5.3	10.6
10	- 6.3	1.15	81.75	0.25	5.2	11.0
12	- 7.1	0.75	81.35	0.20	5.3	11.4
18	- 8.2	0.2	80.8	0.091	5.5	12.0
$\infty$	- 8.6	0	80.6			

TABLE IV.

D<sub>1</sub> Temp. 9°C Glasswool 5.2gr

$t \times 20$	P	P <sub>HCl</sub>	P <sub>NH<sub>3</sub></sub>	$\Delta P/\Delta t$	$\bar{k} \cdot 10^{-29}$	$\bar{P} \cdot 10^{-35}$
0	8.3	8.3	83.3			
0.25	0.5	4.4	79.4	15.6	66.6	23.5



## (岡山義雄) 鹽化水素及びアムモニアの反應に關する研究(第二報) (121)

0.5	- 0.6	3.85	78.85	2.2	40.5	17.3
0.75	- 1.2	3.55	78.55	1.2	29.9	15.6
1	- 1.7	3.3	78.30	1.00	24.4	10.4
2	- 2.4	2.95	77.95	0.35	13.7	15.6
3	- 3.0	2.65	77.65	0.3	11.4	12.9
4	- 3.5	2.4	77.4	0.25	8.3	11.5
5	- 3.9	2.2	77.2	0.2	7.1	10.4
6	- 4.3	2.0	77.0	0.2	6.4	10.0
7	- 4.7	1.8	76.8	0.2	6.0	9.5
8	- 5.6	1.35	76.35	0.45	6.1	11.1
12	- 7.4	0.45	75.45	0.225	6.6	13.7
15	- 7.8	0.25	75.25	0.0667	6.4	13.4
$\infty$	- 8.3	0	75.0			

## 空氣添加の影響

次に反應瓦斯に空氣を添加した場合の實驗を試みた。空氣は液體空氣による冷却槽を通過せしめて水分を除去したものを用いた。空氣添加の量の少ない時は反應室内の壓力は瓦斯の混合と同時に減少する事を認めた。即ち反應は瓦斯の混合と同時に起る。然るに空氣の量が相當大なる時は、瓦斯混合後或る時間經過して壓力の變化を示すのである。即ち明にある誘導期 (Induction period) の存在を示してゐる。第三圖は一例であつて明に第二圖との間には差異を認むる事が出來

Fig. 3



る。此の問題については目下研究中である。第五表は此の實驗において得た結果

## (122) (岡山義雄) 鹽化水素及びアモニアの反應に關する研究(第二報)

であるが反應速度は反應を起し始むる時刻を初時間として計算した。表中の  $P_{HCl}$ ,  $P_{NH_3}$  は  $HCl$ ,  $NH_3$  の初壓を示す。又  $t_0$  は反應を起し始むる迄に要した時間(單位秒)を示す。

TABLE V.

	Temp.	$P_{HCl}$	$P_{NH_3}$	Pair	$t_0$	$\bar{k} \cdot 10^{-29}$
A	21.3°	8.6	99.6	8.2	$\frac{1}{40}$	1.55
B	21.2	5.4	76.8	10.8	$\frac{1}{45}$	2.17
C	21.1	6.4	84.5	26.6	$\frac{1}{18}$	1.8
D	22.5	6.1	93.8	28.4	$\frac{1}{16}$	1.333
E	21.1	5.6	63.6	30.2	$\frac{1}{16}$	1.74
F	18.6	7.9	76.3	49.7	$\frac{1}{9}$	1.56

## 結 論

(1) 瞬間的に完了する  $HCl + NH_3 \rightarrow NH_4Cl$  (solid) の反應速度を第一報とは多少異なる方法にて再び測定した。而して此の反應は

$$\frac{dx}{dt} = k(c_1 - x)(c_2 - x)$$

なる二次式に従ふことを確めた。

(2) 本反應に及ぼす温度の影響を見る爲めに室温の外  $-3^\circ$ ,  $-28^\circ$ , 及び  $-35^\circ C$  等において其の反應速度を測定した。其の結果二次式速度恒数の温度係数は非常に僅少であることを知つた。従つて所謂活性化エネルギーも非常に小さく、殆ど無視し得る程度であることを知つた。

(3) 微量の水分を反應瓦斯に與へた場合反應速度に及ぼす影響について研究した。而して極く微量の水分によつて反應速度が支配せられる事を知つた。即ち

(岡山義雄) 鹽化水素及びアムモニアの反應に関する研究(第二報) (123)

反應に與る  $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  又は  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  は約  $(10^{-7} \sim 10^{-8}) C_{\text{HCl}}$  又は  $(10^{-7} \sim 10^{-8}) C_{\text{NH}_3}$  程度のものと考へられる。

(4) 反應室内に硝子綿を入れた場合の反應速度を測定した。此の時は二次式速度恒數は恒數とならず却つて三次式速度恒數が恒數を示すことを知つた。

(5) 空氣を反應瓦斯に加へた場合の反應速度を測定した。此時反應に誘導期のある事を認めた。

終りに此の研究をなすに當り種々御教示を賜りし堀場先生に滿腔の感謝の意を表す。